

ХИМИЯ

УДК 541.183.12+549.67+546.28

*Г. А. Мамедова***ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА МОРДЕНИТА И ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ В СРЕДЕ $\text{Ca}(\text{OH})_2$**

Институт природных ресурсов, Нахчыванское отделение Национальной АН Азербайджана, Азербайджан, AZ7000, Нахчывань, пр. Гейдара Алиева, 76

Изучено фазовое превращение природного цеолита при гидротермальной обработке. На основании данных ИК-спектроскопического, рентгенофазового, элементного анализов и электронно-микроскопических исследований показано, что при гидротермальной обработке природный цеолит превращается в другие важные для практики минералы цеолитовой группы. Кристаллизация цеолитов с заданной структурой и составом непосредственно зависит от природы и состояния исходных материалов. При построении гипотетических каркасов цеолитов с целью их последующей реализации необходимо учесть размер катионов с гидратной оболочкой, количество и возможность их расположения в полостях каркасов. Прослежено протекание процессов превращения в зависимости от условий обработки (температуры, времени, концентрации) и минерализатора. Химическая модификация природного морденита сопровождается образованием не только индивидуальных цеолитов, но и алюмосиликатных минералов, а обработка в присутствии минерализатора не сопровождается образованием промежуточных фаз. Определены области стабильности минералов при различной гидротермальной обработке, что позволит синтезировать минералы с желаемыми характеристиками. Библиогр. 11 назв. Ил. 4. Табл. 3.

Ключевые слова: морденит, цеолит, природный минерал, гидротермальная обработка, минерализатор, направленный синтез, фазовое превращение.

*G. A. Mamedova***THE INVESTIGATION OF NATURAL MINERAL OF MORDENITE AND CHEMICAL MODIFICATION IN THE $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ENVIRONMENT**

Institute of Natural Resources, Nakhichevan Department of National Academy of Azerbaijan, 76, pr. Geidara Alieva, Nakhichevan, AZ7000, Azerbaijan

Phase transformation of natural zeolite under hydrothermal treatment is examined in this paper. Based on the data of IR-spectroscopy, X-ray diffraction, elements analysis methods and electron microscope studies, we have shown that the hydrothermal treatment of the natural zeolite is substantially converted into other important minerals of the zeolite group. One of the most important objectives of the study of zeolite crystallization processes is the creation of materials with predetermined structure and composition. Crystallization of zeolites with the specified composition and structure directly depends on the nature and state of the starting materials. In the

construction of a hypothetical zeolite framework with a view to their subsequent synthesis, you must take into account the size of the cations hydration shell, the amount and the possibility of their location in skeletal cavities. Flow conversion processes according to the processing conditions (temperature, time, concentration) and the mineralizer were traced. Chemical modification of natural mordenite is accompanied by the formation of not only individual zeolites but also aluminosilicate minerals, and processing in the presence of the mineralizer is not accompanied by the formation of intermediate phases. The regions of stability of minerals under differing hydrothermal processing regimes was determined, allowing the synthesization of minerals with the desired characteristics. Refs 11. Figs 4. Tables 3.

Keywords: mordenite, zeolite, a natural mineral, hydrothermal processing, mineralizer, the directional synthesis, the phase transformation.

Цеолиты давно привлекают внимание исследователей как минералы, обладающие специфическими свойствами и структурными особенностями. Повышенный интерес к цеолитам обусловлен их особой значимостью как нового вида минерального сырья. По мнению многих специалистов, природные цеолиты выходят на первое место среди нерудных полезных ископаемых по востребованности, а 70-е годы прошлого столетия знаменуют вступление человечества в «цеолитовый век» в связи с большой актуальностью глобальной проблемы оздоровления и охраны окружающей среды и эффективностью использования для этих целей цеолитов.

До 60-х годов XX столетия природных месторождений цеолитов не было известно, и мировая промышленность базировалась на их синтетических аналогах. Высокая стоимость, а также небольшие объёмы производства предопределили довольно узкие сферы их использования — в основном в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

По целому ряду свойств природные цеолиты не уступают, а по некоторым (например, термическая устойчивость и кислотостойкость) и превосходят синтетические, при стоимости в 20–100 раз меньшей.

Их специфической особенностью являются калиброванные размеры окон каналов (от 0,3 до 1 нм), которые определяются строением элементарной решётки каждого типа кристалла. Эта особенность стала причиной и другого довольно частого названия цеолитов — «молекулярные сита».

Значительное влияние на адсорбционные свойства (адсорбционную ёмкость, ситовой эффект, селективность) цеолитов оказывает химическая модификация [1–8]. С её помощью можно влиять на структуру цеолитов и получить минералы цеолитовой группы и алюмосиликатов [9, 10] с требуемыми параметрами, а также моделировать геологические процессы, при которых формируются природные цеолиты.

Целью нашей работы стала гидротермальная обработка, т. е. модифицирование природного цеолита Нахчывана, так как на основе природного минерала можно получить серию практически важных цеолитов или же алюмосиликатов (направленный синтез).

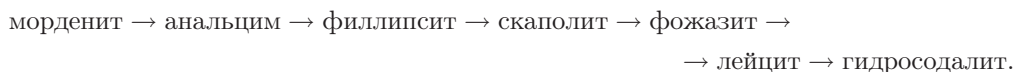
В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 70–75% которого составляет основной минерал — морденит. Образцы тщательно промывались дистиллированной водой и сушились при 150°C в течение 3 ч. Затем истирались в порошок с частицами размером 20–70 мкм. Гидротермальная обработка проводилась в водных растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в автоклаве. Её параметры менялись в следующих интервалах: температура — 100–300°C, концентрация щёлочи — 1–3N, время — 2–100 ч.

Цеолитовые фазы идентифицировались методами рентгенофазового, элементного, ИК-спектроскопического анализов и электронно-микроскопическими исследованиями.

В экспериментах использовали рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» (Cu, K_α , 2 θ , 20–80 град). Электронно-микроскопические снимки получены на микро-

скопе Hitachi TM-3000. ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре «Nicolette IS-10» в диапазоне частот $400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$. Образцы цеолитов готовили таблетированием с КВг в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита : 400 мг КВг с помощью ручного пресса «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовался в таблетку диаметром 1 мм. Элементный анализ провели в аппарате «Oxford Science».

Морденит сохраняет стабильность структуры и способность к регенерации в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с концентрацией 1N при температуре до 100°C в течение 10 ч. При изменении условий гидротермальной обработки (возрастании времени, повышении концентрации щёлочи и температуры раствора) происходит трансформация природного цеолита, постепенно превращающая его в гидросодалит через промежуточные фазы:



Эти изменения были зафиксированы рентгенофазовым, ИК-спектроскопическими и электронно-микроскопическими исследованиями. На рис. 1 представлена дифрактограмма природного минерала, согласно которой, природный образец содержит помимо основного минерала — морденита — кварц и анортит. Содержание компонентов в природном образце следующее: 78,5% морденитовая фаза, 19,5% кварц и 2,00% анортитовая фаза. На основании результатов рентгенофазового анализа природный образец можно отнести к орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 18,09$; $b = 20,51$ и $c = 7,52$ Е, пространственная группа $\text{Cmc}21$, объём элементарной ячейки $2793,03\text{ Е}^3$.

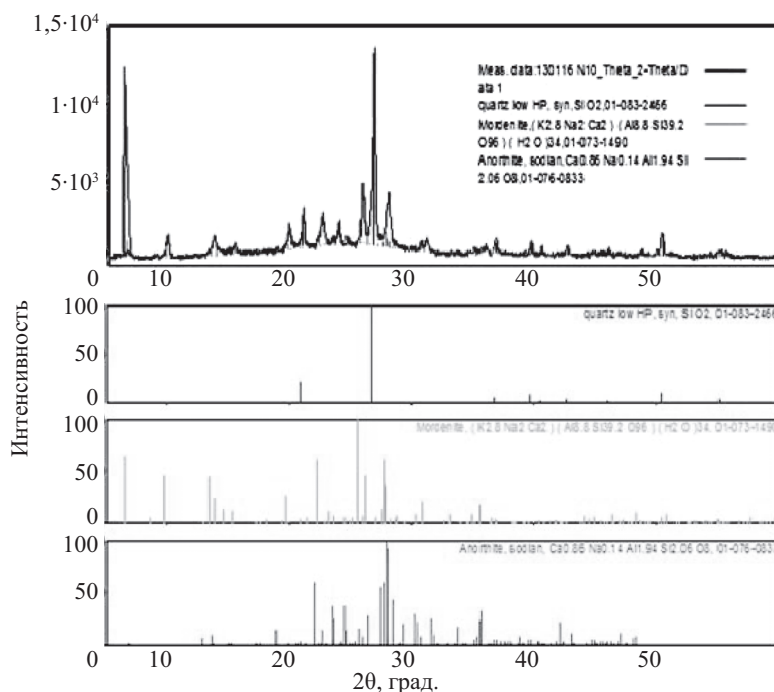


Рис. 1. Дифрактограмма природного цеолита-морденита

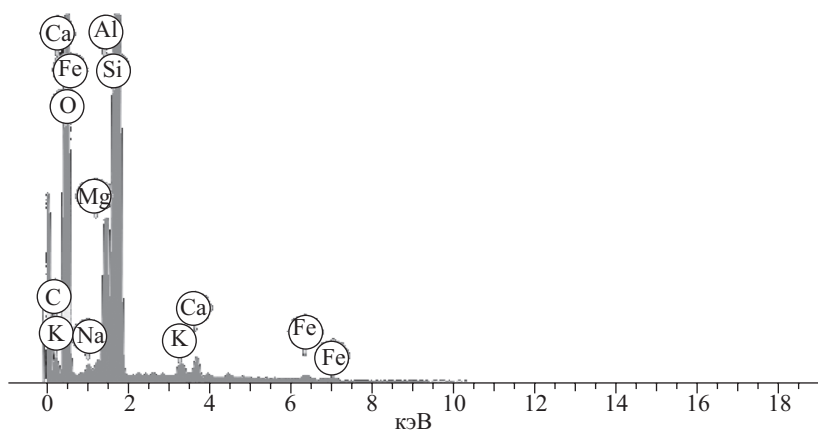


Рис. 2. Элементный состав цеолита Нахчывана

Элементный состав природного образца цеолита представлен на рис. 2, процентное содержание оксидов и элементов — в табл. 1.

Таблица 1

Содержание оксидов и элементов в составе природного цеолита, %

| Элемент | Весовой % | Атомный % | Количество оксидов % | Формула |
|---------|-----------|-----------|----------------------|--------------------------------|
| Na | 0,42 | 0,37 | 0,56 | Na ₂ O |
| Mg | 0,38 | 0,32 | 0,63 | MgO |
| Al | 4,49 | 3,38 | 8,48 | Al ₂ O ₃ |
| Si | 40,53 | 29,33 | 86,71 | SiO ₂ |
| K | 0,75 | 0,39 | 0,90 | K ₂ O |
| Ca | 1,14 | 0,58 | 1,59 | CaO |
| Fe | 0,87 | 0,32 | 1,12 | FeO |
| O | 51,42 | 65,31 | — | — |
| Итог | 100,00 | | | |

На основе химического состава установлена эмпирическая формула цеолита Нахчывана: $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{K}_{2,8}\text{Al}_{8,8}\text{Si}_{39,2}\text{O}_{96} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$. На рис. 3 представлен ИК-спектр природного цеолита Нахчывана.

Основываясь на данных [11], можно сделать заключение, что полосы поглощения в диапазоне частот $250\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ соответствуют основным колебаниям алюмокремниевых тетраэдров каркасной структуры цеолитов. Наблюдаемые полосы поглощения отнесены к двум типам колебаний: характеризующим первичные структурные единицы — TO_4 и колебаниям TO_4 -тетраэдров по внешним связям. Второй тип колебаний зависит от характера сочленения тетраэдров во вторичных структурных единицах и особенностей полостей цеолитов.

Наиболее интенсивная полоса поглощения наблюдается при $1056,7\text{ см}^{-1}$ и отвечает колебанию связи Si-O-Si . Полоса поглощения $797,4\text{ см}^{-1}$ связана с валентными колебаниями связи Al-O , а $462,9\text{ см}^{-1}$ — с деформационными колебаниями Al-O_4 . Наличие цеолитной воды обусловлены полосы поглощения в диапазоне $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, $1640,2\text{ см}^{-1}$ — полоса деформационных колебаний молекул воды. Полосы поглощения в интервале $2100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ объясняются присутствием карбонатов кальция и натрия.

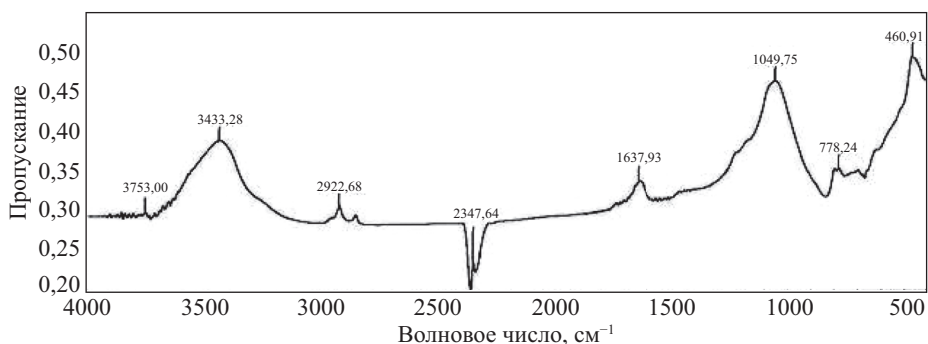


Рис. 3. ИК-спектр образца природного цеолита

Отсутствие полосы поглощения 960 см^{-1} свидетельствует о высокой кристалличности и отсутствии в составе всех цеолитов примеси аморфной фазы. Отсутствие полосы поглощения $3720\text{--}3740\text{ см}^{-1}$, соответствующей аморфной SiO_2 , так же указывает на высокую кристалличность и фазовую чистоту всех образцов.

Выявлено увеличение количества и размера зёрен с изометрическими формами в процессе превращения морденита в гидросодалит в виде наночастиц (рис. 4).

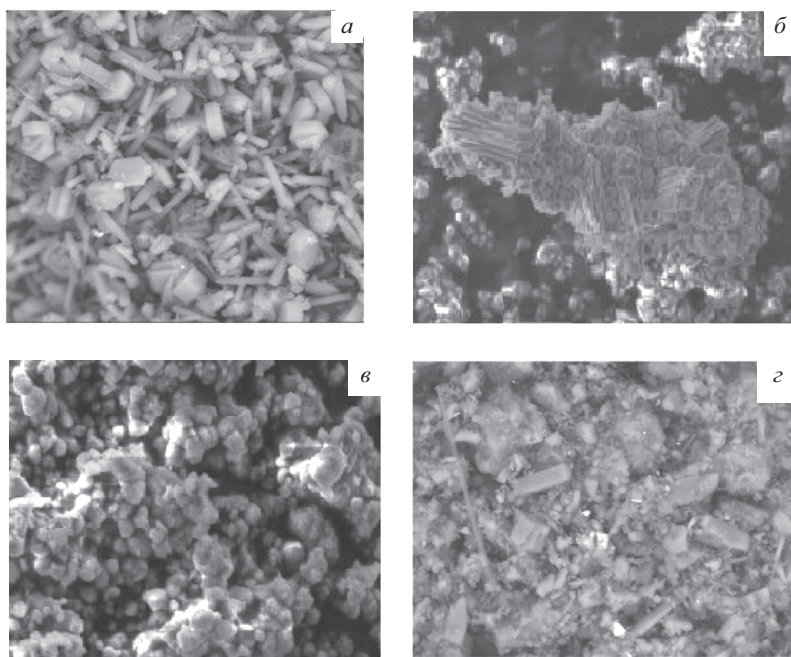


Рис. 4. Микрофотографии образцов, полученных в результате гидротермальной обработки в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в виде наночастиц различных форм (увеличение 5000 раз):

Са-скаполит (а); Са-шабазит (б); Са-клиноптилолит (в); Са-гейландит (г)

В процессе фазовых превращений важную роль играют минерализаторы. В присутствии минерализатора происходит превращение морденита в минералы, которые значительно отличаются от синтезированных без минерализаторов. В присутствии CaCl_2 была синтезирована серия цеолитовых минералов

морденит → Са-скаполит → Са-шабазит → Са-клиноптилолит → Са-гейландит →
→ кальцит → гидросодалит.

Минерализатор способствует образованию шабазита, клиноптилолита и гейландита в температурном интервале 200–250°C при концентрации щёлочи 1,5–3,0N в результате растворения и выноса Si из решётки морденита и уменьшения отношения Si/Al от 7,0 до 4,0–2,0.

Интервалы стабильности синтезированных минералов представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Интервалы стабильности синтезированных минералов при гидротермальной обработке в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$

| Цеолиты | $\text{Ca}(\text{OH})_2$, N | T , °C | Время, ч |
|--------------|------------------------------|----------|----------|
| Морденит | 1,0 | 100 | 10 |
| Анальцим | 1,0–2,0 | 100 | 50 |
| Филлипсит | 1,5–3,0 | 100–200 | 50–100 |
| Скаполит | 2,0–3,0 | 100–300 | 10–50 |
| Фожазит | 1,0–2,5 | 100–200 | 50 |
| Лейцит | 2,5–3,0 | 250–300 | 100 |
| Гидросодалит | 3,0 | 300 | 100 |

Таблица 3

Интервалы стабильности синтезированных минералов при гидротермальной обработке в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии минерализатора CaCl_2

| Цеолиты | $\text{Ca}(\text{OH})_2$, N | T , °C | Время, ч | CaCl_2 , % |
|---------------|------------------------------|----------|----------|---------------------|
| Морденит | 1,0 | 100–150 | 10 | 5–10 |
| Скаполит | 1,0–1,5 | 180 | 50 | 5–10 |
| Шабазит | 1,5–2,0 | 230 | 100 | 10–15 |
| Клиноптилолит | 2,0–3,0 | 250 | 50 | 5–10 |
| Гейландит | 2,0 | 200 | 100 | 5–10 |
| Кальцит | 2,5–3,0 | 300 | 100 | 10–15 |
| Гидросодалит | 3,0 | 300 | 100 | 15 |

В результате экспериментов было обнаружено, что морденит сохраняет стабильность структуры и способность к регенерации в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с концентрацией 1N при температуре до 100°C в течение 10 ч. Путём гидротермальной обработки морденита Нахчывана в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получена серия минералов: морденит → анальцим → → филлипсит → скаполит → фожазит → лейцит → гидросодалит. При тех же условиях в присутствии CaCl_2 синтезирована другая серия минералов: морденит → → Са-скаполит → Са-шабазит → Са-клиноптилолит → Са-гейландит → кальцит → → гидросодалит. В растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в широком интервале времени, концентрации термального раствора и температуры образуются не только индивидуальные минералы, но и несколько фаз алюмосиликатных минералов одновременно. Фазовые превращения минералов заключаются в перегруппировке кремне-алюмоокислородных тетраэдров и изменении соотношения Si/Al. Стабильность морденита в щелочных растворах в основном обусловлена концентрацией щёлочи и температурой процесса. Определены поля кристаллизации, область существования цеолитов при различных температурах в щелочной среде и в присутствии минерализатора. Гидротермальная модификация

природного минерала в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии минерализатора CaCl_2 не сопровождается образованием промежуточных фаз.

Литература

1. Ахалбедашвили Л. Г. Каталитические и ионообменные свойства модифицированных цеолитов и сверхпроводящих купратов: дис. ... д-ра хим. наук. Тбилиси, 2006. 194 с.
2. Буров А. И., Тюрин А. Н., Якимов А. В. Цеолитовые породы Татарстана и их применение. Казань: ФЭН, 2001. 172 с.
3. Бобонич Ф. М., Патриляк К. И., Левчук Н. Н., Цупрык И. Н., Соломаха В. Н. Влияние химического модифицирования на каталитические свойства клиноптилолита и морденита в реакции гидроизомеризации *n*-гексана // Катализ и нефтехимия. 2001. № 9–10. С. 98–102.
4. Величкина Л. М., Коробичина Л. Л., Восмеригов А. В., Радомская В. И. Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81, № 10. С. 1814–1819.
5. Ключкина А. Б., Прокофьев В. Ю., Гордина Н. Е. Влияние условий гидротермальной кристаллизации на синтез и свойства цеолита // Химия и хим. технология. 2013. Т. 56, № 3. С. 73–77.
6. Коваль Л. М., Коробичина Л. Л., Восмеригов А. В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнезёмных цеолитов. Томск: ТГУ, 2001. 50 с.
7. Коробичина Л. Л., Колпокова Л. Г., Восмеригов А. В., Величкина Л. М., Рябова Н. В. Синтез и свойства высокомолекулярных цеолитов // Хим. технология. 2010. Т. 11, № 1. С. 15–20.
8. Дабизжа О. Н., Хаткова А. Н., Дербенева Т. В. Использование механохимической переработки цеолитсодержащих пород для получения высокоэффективных сорбентов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12, № 6. С. 860–866.
9. Абдулина С. А., Саденова М. А., Сапаргалиев Е. М., Утегенова М. Е. Особенности минерального состава цеолита тайжугенского месторождения // Вест. Казах. гос. тех. ун-та. 2014. № 2. С. 48–60.
10. Лапердина Т. П. Поиск эффективной методики разупорядочения структуры цеолитов для повышения их электропроводности // Мат-лы XV междунар. молодёжн. науч.-практ. конф. «Молодёжь Забайкалья: инновации в технологиях и образовании». Чита: Забайкал. гос. ун-т, 2012. С. 117.
11. Агапотова О. А., Ванина Е. А., Астапова Е. С., Богун С. В. Исследование цепочечных силикатов и слоистых алюмосиликатов методом ИК-спектроскопии // Мат-лы III региональной науч. конф. «Физика фундаментальные и прикладные исследования, образование». Благовещенск, 2002. С. 115.

References

1. Akhalbedashvili L. G. *Kataliticheskie i ionoobmennye svoistva modifitsirovannykh tseolitov i sverkhprovodiashchikh kupratov* [The catalytic and ion exchange properties of the modified zeolites and cuprate superconductors. Dr. Sci. thesis]. Tbilisi, 2006. 194 p. (In Russian)
2. Burov A. I., Tyurin A. N., Yakimov A. V. *Tseolitovye породы Татарстана i ikh primeneniye* [Zeolite rocks of Tatarstan and their application]. Kazan, FEN, 2001. 172 p. (In Russian)
3. Bobonich F. M., Patrilyak K. I., Levchuk N. N., Tsupryk I. N., Solomakha V. N. Vliianie khimicheskogo modifitsirovaniia na kataliticheskie svoistva klinoptilolita i mordenita v reaktsii gidroizomerizatsii *n*-geksana [Effect of chemical modification on the catalytic properties of clinoptilolite and mordenite in the hydroisomerization reaction of *n*-hexane]. *Kataliz i neftekhimiia* [Catalysis and petrochemistry], 2001, no 9–10, pp. 98–102. (In Russian)
4. Velichkina L. M., Korobitsyna L. L., Vosmerikov A. V., Radomskaya V. I. Sintez, fiziko-khimicheskie i kataliticheskie svoistva SVK-tseolitov [Synthesis, physico-chemical and catalytic properties of zeolites CRS]. *Zhurn. fiz. khimii*. [Rus. J. Phys. Chem. (A)], 2007, vol. 81, no 10, pp. 1814–1819. (In Russian)
5. Klyuntina A. B., Prokofev V. Yu., Gordina N. E. Vliianie uslovii gidrotermal'noi kristallizatsii na sintez i svoistva tseolita [Influence of the hydrothermal crystallization conditions on the synthesis and properties of zeolite]. *Khimiia i khim. tekhnologiia* [Chemistry and chemical engineering technology], 2013, vol. 56, no 3, pp. 73–77. (In Russian)
6. Koval L. M., Korobitsina L. L., Vosmerikov A. V. *Sintez, fiziko-khimicheskie i kataliticheskie svoistva vysokokremnezemnykh tseolitov* [Synthesis, physico-chemical and catalytic properties of high-silica zeolites]. Tomsk, TGU Publ., 2001. 50 p. (In Russian)
7. Korobitsyna L. L., Kolpokova L. G., Vosmerikov A. V., Velichkina L. M., Ryabova N. V. Sintez i svoistva vysokomodul'nykh tseolitov [Synthesis and properties of zeolites high modulus] *Khim. tekhnologiia* [Chem. technology], 2010, vol. 11, no 1, pp. 15–20. (In Russian)
8. Dabizha O. N., Khatkova A. N., Derbeneva T. V. Ispol'zovanie mekhanokhimicheskoi pererabotki tseolitsoderzhashchikh porod dlia polucheniia vysokoeffektivnykh sorbentov [Using mechanochemical processing

of zeolite-containing rocks to produce highly effective sorbents]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes]. 2012, vol. 12, no 6, pp. 860–866. (In Russian)

9. Abdulina S. A., Sadenova M. A., Sapargaliev E. M., Utegenova M. E. Osobennosti mineral'nogo sostava tseolita taizhuzgenskogo mestorozhdeniia [Features of the mineral composition of the zeolite deposit tayzhuzgenskogo]. *Vest. kazakh. gos. tekhn. un-ta* [Vest. kazakh. state techn. univ.], 2014, no 2, pp. 48–60. (In Russian)

10. Laperdina T. P. Poisk effektivnoi metodiki razuporiadocheniia struktury tseolitov dlia povysheniia ikh elektroprovodnosti [The search for effective methods of disordered structure of zeolites to increase their electrical conductivity]. *Mat-ly XV mezhdunar. molodezh. nauch.-prakt. konf. "Molodezh' Zabaikal'ia: innovatsii v tekhnologiiakh i obrazovanii"* [Abstracts of XV International youth scientific-practical conference "Youth Transbaikalia: innovation in technology and education"]. Chita Zabaykal. state university, 2012, p. 117. (In Russian)

11. Agap'yatova O. A., Vanina E. A., Astapova E. S., Bogun S. V. Issledovanie tsepochechnykh silikatov i sloistykh aliumosilikatov metodom IK-spektroskopii [Study chain layered silicates and aluminum silicates by IR spectroscopy]. *Mat-ly III regional'noi nauchnoi konf. "Fizika fundamental'nye i prikladnye issledovaniia, obrazovanie"* [Abstracts III regional scientific conference "Physics of fundamental and applied research, education"]. Blagoveshchensk, 2002, p. 115. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 25 мая 2016 г.

Контактная информация

Мамедова Гюнель Аслан кызы — кандидат химических наук, доцент;
e-mail: gunelmamadova@mail.ru

Mamedova Gunel A.k. — PhD, Associate Professor; e-mail: gunelmamadova@mail.ru